

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
30 mai 2002 (30.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/42234 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C03C 17/36

(74) Mandataire : **RENOUS CHAN, Véronique**; Saint-Gobain Recherche, 39, Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03657

(22) Date de dépôt international :
21 novembre 2001 (21.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
100 58 700.3 25 novembre 2000 (25.11.2000) DE

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE** [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **SCHICHT, Heinz** [DE/DE]; Dorfstrasse 72, 06925 Bethau (DE). **SCHINDLER, Herbert** [DE/DE]; Pablo-Neruda-Ring 51, 04860 Torgau (DE). **SCHMIDT, Uwe** [DE/DE]; Oststrasse 7, 04895 Falkenberg (DE). **MAROLD, Axel** [DE/DE]; Am Sportplatz 3, 04860 Süptitz (DE).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: TRANSPARENT SUBSTRATE HAVING A STACK OF THIN METALLIC REFLECTION LAYERS

(54) Titre : SUBSTRAT TRANSPARENT AYANT UN EMPILEMENT DE COUCHES MINCES A REFLEXION METALLIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a glass pane provided with a system of metallic reflection layers exhibiting high thermal endurance. The system of layers comprises a dielectric base coating, a metal layer with high reflection, in chromium or metal alloy containing at least 45 wt. % or chromium, and a nitrided top layer. The dielectric base coating consists of at least a partial oxidised SnO₂, ZnO and/or TiO₂ layer, proximate to the glass surface and a partial nitrided coating, proximate to the metal layer.

(57) Abrégé : Une vitre en verre est pourvue d'un système de couches à réflexion métallique et à résistance thermique élevée. Le système de couches comprend une couche de base diélectrique, une couche métallique à réflexion élevée, en chrome ou en un alliage métallique contenant au moins 45% en poids de chrome, et une couche de finition nitrurée. La couche de base diélectrique se compose d'au moins une couche partielle oxydée en SnO₂, ZnO et/ou TiO₂, voisine de la surface du verre et une couche partielle nitrurée, voisine de la couche métallique.



WO 02/42234 A1

Substrat transparent ayant un empilement de couches minces à réflexion métallique

5 L'invention se rapporte à un substrat transparent ayant un empilement de couches minces à réflexion métallique, à résistance thermique élevée, en particulier ces substrats sont adaptés pour être
10 traités thermiquement (bombage, trempe, recuit), sans que l'aspect et les propriétés optiques des couches ne soient pas significativement altérés.. L'empilement comprend une couche de base diélectrique, une couche métallique à réflexion élevée, en chrome ou en un alliage métallique contenant au moins 45% en poids de
15 chrome, et une couche de recouvrement nitrurée diélectrique. Cependant, l'invention s'intéresse aussi aux « vitrages » où le substrat porteur de l'empilement est transparent mais non verrier, notamment un substrat rigide du type polyéthylènetéréphtalate PET, donc à
20 base de polymères organiques.

Des substrats revêtus de cette manière ayant une réflexion métallique élevée et une transmission lumineuse relativement faible sont très décoratifs. Dans l'architecture, ils sont souvent utilisés pour
25 l'habillage de parois, de façades, (vitrages, pavements de façade) en tant qu'éléments de miroir, en tant que miroirs semi-transparents ou en tant que plaques décoratives en verre. Ils peuvent également être pourvus d'une impression de décoration
30 supplémentaire et/ou être utilisés également, le cas échéant, sous forme courbée, flambée. S' ils sont utilisés en tant que vitres en verre monolithiques, la couche superficielle est exposée sans protection quelconque à l'atmosphère, de sorte qu'elle doit
35 présenter une capacité de résistance particulièrement élevée vis-à-vis des influences atmosphériques. Pour des raisons de sécurité et/ou en vue de l'augmentation de leur résistance à la flexion et aux impacts, les substrats en verre revêtus destinés à ces cas
40 d'application sont souvent précontraints par voie

- 2 -

thermique, c'est-à-dire chauffées à une température supérieure à 500°C, 550°C ou 600°C et ensuite très rapidement refroidis. L'empilement de couches minces réfléchissant doit aussi surmonter sans dommages cette sollicitation thermique, les propriétés, en particulier esthétiques, optiques, thermiques, énergétiques, des vitrages en verre revêtus ne devant pas être perturbées de ce fait.

On connaît, à partir du document EP 0 962 429 A1, une vitre en verre à résistance thermique élevée ayant un empilement de couches du genre cité au début, qui remplit ces exigences. Dans le cas de cet empilement de couches connu, la couche de base diélectrique se compose de SiO_2 , de Al_2O_3 , de SiON , de Si_3N_4 ou de AlN ou bien d'un mélange d'au moins deux de ces matériaux. Tous ces matériaux ne peuvent être appliqués sur la vitre en verre qu'à raison d'un taux de pulvérisation cathodique relativement faible et/ou qu'à renfort d'un effort technologique relativement élevé. Parce que les installations de revêtements industrielles fonctionnent, pour des raisons économiques, à des vitesses de défilement aussi élevées que possible, la couche de base ne peut donc être appliquée, dans le cas des installations habituelles, qu'à raison d'une épaisseur relativement faible. Une épaisseur plus importante de la couche de base peut toutefois être souhaitée en tant que couche d'interférence pour modifier l'aspect en réflexion lumineuse (couleur, intensité de la couleur) de la vitre en verre, aussi bien en termes de réflexion lumineuse du côté verre qu'en termes de transmission lumineuse.

On connaît, à partir du document EP 0 436 045 A1, également un empilement de couches capable de courbure et/ou de contrainte préalable, ayant une couche de chrome en tant que couche de réflexion. Dans ce cas, la couche de recouvrement se compose toutefois d'un alliage de Al avec Ti et/ou de Zr. Grâce à une couche de finition de ce genre, la

- 3 -

capacité de réflexion élevée de la couche de chrome du côté couche se perd et la réflexion sur le côté verre atteint au maximum une valeur de 50%. La couche de base se compose en l'occurrence de TiO_2 , de Ta_2O_5 , de ZrO_2 ou de SiO_2 . La couche de base doit certes, en l'occurrence, pouvoir être déposée à raison d'une épaisseur telle qu'elle agisse en tant que couche d'interférence modifiant la couleur, l'augmentation de l'épaisseur de couche étant en revanche limitée pour ces matériaux pour des raisons technologiques et économiques.

Dans le document EP 0 536 607 B1, on décrit des vitres en verre revêtues à aspect métallique, dont les revêtements transparents sont également appropriés à un traitement thermique. La couche aux propriétés métalliques se compose toutefois dans ce cas d'un composé métallique, à savoir d'un borure métallique, d'un carbure métallique d'un nitrure métallique ou d'un oxynitrure métallique. Ces composés métalliques ne possèdent pas en réflexion lumineuse la même brillance que des couches purement métalliques. Sur cette couche est disposée une couche de protection métallique, par exemple en chrome, qui est oxydée lors du traitement thermique. Les empilements de couches décrits dans cette publication sont, en premier lieu, des empilements à transparence élevée et l'utilisation de la réflexion métallique sur les deux côtés des vitres en verre pour des raisons décoratives ne joue aucun rôle dans le cas de ces empilements de couches.

Il est souhaitable de faire en sorte que l'impression de couleur de la lumière réfléchie par action interférentielle de la couche de base soit réglable de manière ciblée, sans être obligé dans cette optique de faire des prouesses technologiques ou de diminuer la vitesse de défilement de la vitre en verre dans une installation de revêtement travaillant en continu. Un empilement de couches de ce genre devrait présenter une résistance à la corrosion (mécanique, chimique) et une dureté élevées et devrait conserver, après un processus de traitement thermique de type

- 4 -

bombage, trempe, recuit, ses propriétés, en particulier une réflexion lumineuse élevée et pour l'essentiel neutre en couleur du côté de la couche et une transmission se situant dans le domaine compris entre 2
5 et 15 %.

L'objet de l'invention est d'indiquer un empilement de couches amélioré du genre cité au début, ayant une réflexion métallique élevée sur les deux côtés des vitres en verre ainsi revêtues.

10 Cet objet est résolu selon l'invention grâce aux caractéristiques de la revendication 1. Les revendications secondaires fournissent des perfectionnements avantageux à l'objet de la présente invention.

15 La couche de base diélectrique se compose en conséquence au moins d'une couche partielle oxydée, voisine de la surface du verre, ayant un indice de réfraction $\geq 2,0$, et d'une couche partielle nitrurée contiguë ou non de la couche métallique.

20 Une couche de base à base simplement d'un oxyde facilement pulvérisable par pulvérisation cathodique à elle seule n'a pas fait ses preuves, parce qu'il s'est avéré que, dans ce cas, la couche de chrome métallique subit une modification de couleur pendant le
25 traitement thermique ou est même détruite. Ce risque est complètement éliminé par la formation de couches multiples selon l'invention de la couche de base, durant laquelle on dispose immédiatement sous la couche métallique, une mince couche partielle en nitrure
30 métallique. Grâce à l'agencement de la deuxième couche partielle, contiguë de la surface du verre à base d'un oxyde métallique facilement pulvérisable par pulvérisation cathodique, ayant un indice de réfraction d'au moins 2.0, il n'y a pas de perturbation de la
35 résistance thermique de l'empilement de couches. L'aspect en réflexion lumineuse (couleur, intensité de la couleur) de la lumière réfléchie peut être modifié d'une manière simple dans de larges limites. La vitesse de défilement des vitres en verre à travers

l'installation de revêtement ne doit, cependant, pas être substantiellement diminuée. Des couches partielles oxydées de ce genre peuvent être déposées sans problème à raison d'une épaisseur allant jusqu'à 90 nm, de sorte
5 que l'on dispose d'un jeu considérable pour l'aspect en réflexion lumineuse que l'on peut obtenir.

En tant que perfectionnement de l'invention, la couche partielle nitrurée de la couche de base diélectrique se compose de Si_3N_4 et/ou de AlN (pouvant
10 éventuellement contenir des éléments minoritaires (Al, Bore..) qui sont des dopants des cibles) et présente une couche d'au moins 10 nm. La ou les couches partielles oxydées de la couche de base diélectrique est ou (sont) à base de préférence de SnO_2 et/ou de ZnO et/ou de TiO_2 et/ou
15 de Nb_2O_5 , et/ou de ZnO_2 , et présente(nt) une épaisseur allant de 30 à 90 nm.

Une brillance particulièrement élevée des vitres en verre revêtues est obtenue grâce à l'utilisation de chrome pur pour la couche métallique à
20 réflexion élevée. Grâce à des couches de chrome pures, on est en mesure de parvenir à des degrés de réflexion dans le domaine visible du spectre allant jusqu'à 60%. En tant qu'alliages métalliques contenant du chrome sont toutefois également appropriés des alliages de
25 CrAl ayant 75-80% en poids de Cr, des alliages de CrSi ayant 45-85% en poids de Cr et des alliages de CrAlSi ayant 70-80% en poids de Cr.

A titre d'exemple, les modes opératoires permettant d'obtenir les couches d'oxydes métalliques
30 et les couches nitrurées sont les suivants :

- si le dépôt est réactif, à partir de la cible de métal sous oxydée (cas des couches métalliques), à partir de la cible de métal de Si (éventuellement dopée avec du Al ou du Bore), ou
35 une cible sous nitrurée (cas des couches nitrurées)
- -si le dépôt est non réactif, il peut s'agit de cibles céramiques (cas des couches métalliques), à partir d'uen cible nitrurée (cas des couches

- 6 -

niturées).

Dans un perfectionnement avantageux de l'invention, on dispose, sur la couche de recouvrement nitrurée de l'empilement de couches, une couche de protection épaisse de 1 à 3 nm en un métal ou un alliage métallique comme Zr, Ti, TiCr, ZrCr ou TiNi. Cette couche de protection métallique est convertie, lors du traitement thermique, de manière à former une couche d'oxydes correspondante.

Les empilements de couches selon l'invention peuvent être appliqués sur les vitres en verre en tant que couches intégrales adhérent les unes aux autres sur toute leur surface. On peut obtenir des effets particulièrement esthétiques quand l'empilement de couches réfléchissant est appliqué sur la surface du verre en tant que couche discontinue sous la forme d'une décoration ou d'un motif ou si des motifs ou des décorations par exemple faites d'une couleur à cuire sont imprimés sur le côté revêtu de la vitre en verre. La couleur à cuire peut être recuite à la suite du processus de traitement thermique.

Des avantages et des détails supplémentaires de l'invention ressortent de la description qui suit de trois exemples de réalisation, auxquels l'on oppose deux exemples comparatifs conformément à l'état de la technique.

En tant qu'essais destinés à l'évaluation de la résistance à la corrosion de l'empilement de couches, l'on a effectué l'essai "au brouillard salin", conformément à la norme ISO 9227, l'essai "SO₂" conformément à la norme DIN 50018, l'essai "d'abrasion Taber", conformément à la norme DIN EN 1096-1;-2, l'essai "à l'eau de sudation", conformément à la norme DIN 50017 et l'essai "Cass", conformément à la norme ISO 9227. Les mesures de la transmission T_{vis} et de la réflexion R_{vis} , dans le domaine visible du spectre, ainsi que des coordonnées de couleur a^* et b^* , en vue de la détermination de la couleur de réflexion, ont été effectuées conformément à la norme DIN 5033.

Exemple comparatif 1

Dans une installation industrielle de pulvérisation cathodique, l'on procède au revêtement, conformément au procédé de la pulvérisation cathodique à assistance magnétique, de vitres en verre flotté, épaisses de 6 mm, ayant les dimensions superficielles de 6 x 3,21 m², à l'aide de l'empilement de couches : verre - 10 nm de SiO₂ - 35 nm de Cr - 6 nm de Si₃N₄. Des échantillons recueillis sur la largeur des vitres en verre ont donné les valeurs de réflexion R_{vis} et les valeurs de transmission T_{vis} suivantes:

	R_{vis} :	
15	- côté couche	57,0%
	- côté verre	48,7 %
	T_{vis} :	2,5%
	Couleur de réflexion (système laboratoire)	
	- côté couche	a* -0,36
20		b* 1,43
	- côté verre	a* -0,53
		b* 0,32

Les couleurs de réflexion sur le côté verre et sur le côté couche sont presque identiques, le côté couche présentant cependant une légère coloration jaunâtre, ce qui se reconnaît également à la valeur positive b* de 1,43.

Les essais relatifs à la résistance à la corrosion et à la dureté de la couche ont donné les résultats suivants:

	Essai au brouillard salin:	réussi
	Essai SO ₂ :	réussi
	Essai d'abrasion Taber:	réussi
35	Essai à l'eau de sudation:	réussi
	Essai Cass:	réussi

Exemple comparatif 2

Sur la même installation de pulvérisation

- 8 -

cathodique que celle utilisée dans le cas de l'exemple comparatif 1, l'on a tenté de procéder au revêtement des vitres en verre à l'aide du même empilement de couches, toutefois avec une couche de base d'une
 5 épaisseur telle que la couleur de réflexion sur le côté verre soit bleue. Il a fallu, dans ce but, appliquer la couche de base de SiO_2 à raison d'une épaisseur de 100 nm. En dépit de l'utilisation de cathodes spéciales en Si, il n'a été possible de
 10 réaliser la fabrication de la couche de base épaisse de 100 nm qu'à l'aide d'une vitesse de défilement de la vitre en verre substantiellement réduite.

La mesure des propriétés optiques a donné les valeurs suivantes:

15	R_{vis} :	
	- côté couche	57,3%
	- côté verre	28,3%
	T_{vis} :	3,0%
	Couleur de réflexion (système laboratoire):	
20	Côté couche	a^* -0,5
		b^* +1,5
	Côté verre	a^* -1,1
		b^* -8,3

Par rapport à l'exemple comparatif 1, il y a
 25 une forte diminution de la réflexion sur le côté verre. La productivité est en outre considérablement abaissée lors du revêtement. Tous les essais de corrosion et de dureté ont, par contre, été réussis sans problème, tout comme dans le cas de l'exemple comparatif 1.

30

Exemple de réalisation 1

Sur la même installation de pulvérisation cathodique de grande taille, l'on a réalisé l'empilement de couches selon l'invention suivant:
 35 verre - 58 nm de SnO_2 - 17 nm de Si_3N_4 - 35 nm de Cr - 6 nm de Si_3N_4 - 2 nm de Zr. On a extrait de la vitre en verre revêtue sur la largeur de la vitre divers échantillons. Les échantillons ont été soumis à untraitement par voie thermique. La mesure des

- 9 -

propriétés optiques sur les échantillons contraints au préalable a donné les valeurs suivantes:

	R_{vis} :	
	- côté couche	57,4%
5	- côté verre	30,0%
	T_{vis} :	3,5%
	Couleur de réflexion (système laboratoire):	
	- Côté couche	a^* 0,13
		b^* 4,03
10	- Côté verre	a^* -0,01
		b^* -0,96

Tous les essais de corrosion et de dureté ont été réussis sans problème. Sur le côté verre apparaît une couleur de réflexion neutre et sur le côté couche apparaît une réflexion particulièrement élevée ayant une teinte jaune chaude et agréable.

Exemple de réalisation 2

Dans le même cycle d'essais, l'on a réalisé, dans des conditions d'essai par ailleurs identiques, par mise en place d'une cathode supplémentaire, l'empilement de couches selon l'invention suivant: verre - 42 nm de SnO_2 - 8 nm de ZnO - 17 nm de Si_3N_4 - 17 nm de Cr - 18,5 nm de Si_3N_4 - 2 nm de Zr .

Les propriétés optiques suivantes ont été déterminées:

	R_{vis} :	
	- côté couche	38,4%
	- côté verre	19,0%
30	T_{vis} :	14,0%
	Couleur de réflexion (système laboratoire):	
	- Côté couche	a^* -0,39
		b^* 16,8
	- Côté vitre en verre	a^* -0,86
35		b^* -11,6

Tous les essais de corrosion et de dureté ont été réussis sans problème. Sur le côté verre, la couleur de réflexion est d'un bleu intense, alors que, sur le côté couche, la couleur est jaune. Un élément de

- 10 -

vitre de ce genre peut être utilisé en tant que miroir semi-transparent par exemple en tant que porte en verre intégral, un côté apparaissant en réflexion bleu et l'autre côté apparaissant jaune.

5

Exemple de réalisation 3

Sur l'installation de pulvérisation cathodique de grande taille, l'on a préparé, dans des conditions d'essai par ailleurs identiques, l'empilement de couches selon l'invention suivant et l'on a déterminé les propriétés de couches: verre - 56 nm de SnO_2 - 34 nm de Si_3N_4 - 35 nm de Cr - 6 nm de Si_3N_4 - 2 nm de Zr.

La détermination des propriétés optiques a donné les valeurs suivantes:

R_{vis} :

- côté couche	55,5%
- côté verre	39,5%

T_{vis} : 2,5%

Couleur de réflexion (système laboratoire):

- Côté couche	a^*	0,13
	b^*	3.98
- Côté verre	a^*	-6,53
	b^*	-2,0

Tous les essais de corrosion et de dureté ont été réussis sans problème. L'élément de verre apparaît en réflexion sur le côté verre, vert-bleu et, sur le côté couche, il possède une réflexion élevée à teinte jaunâtre. Un élément en verre de ce genre peut être utilisé par exemple, avec le côté verre tourné vers l'extérieur, en tant qu'élément de façade, le côté couche n'ayant à remplir, dans ce cas, aucune fonction décorative.

Revendications

1. Substrat transparent ayant un empilement de couches minces à réflexion métallique, à résistance thermique élevée, en particulier adapté pour être traité thermiquement (bombage, trempe, recuit), , qui comprend une couche de base diélectrique, une couche métallique à réflexion élevée, en chrome ou en un alliage métallique contenant au moins 45% en poids de chrome, et une couche de recouvrement nitrurée diélectrique, caractérisé en ce que la couche de base diélectrique se compose d'au moins une couche partielle oxydée, contiguë ou non du substrat transparent, ayant un indice de réfraction $\geq 2,0$, et d'une couche partielle nitrurée contiguë de la couche métallique.
2. Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que la ou les couches partielles oxydées de la couche de base diélectrique est (sont) à base de SnO_2 et/ou de ZnO et/ou de TiO_2 .
3. Substrat selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la ou les couches partielles oxydées de la couche de base diélectrique présente(nt) une épaisseur d'en tout 30 à 90 nm.
4. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche partielle nitrurée de la couche de base diélectrique est à base de Si_3N_4 et/ou de AlN , et éventuellement des éléments minoritaires.
5. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche partielle nitrurée de la couche de base diélectrique présente une épaisseur d'au moins 10 nm.
6. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'alliage contenant le chrome est un alliage de CrAl ayant 75-80% en poids de Cr, un alliage de CrSi ayant 45-85% en poids de Cr ou un alliage de CrAlSi ayant 70-80% en poids de Cr.
7. Substrat selon l'une quelconque des

- 12 -

revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la couche métallique en chrome ou en un alliage de chrome présente une épaisseur de 15 à 50 nm.

5 8. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on dispose, sur la couche de recouvrement nitrurée, une couche de protection, épaisse de 1 à 3 nm, en un métal ou un alliage métallique comme Zr, Ti, TiCr, ZrCr ou TiNi, qui est convertie, après le traitement thermique
10 du substrat ainsi revêtu, en une couche d'oxydes correspondante.

9. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la couche de recouvrement nitrurée est à base de Si_3N_4 et/ou de
15 AlN et présente une épaisseur d'au moins 6 nm.

10. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'empilement de couches est appliqué sur le substraten tant que revêtement continu .

20 11. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'empilement de couches est appliqué sur le substrat en tant que couche discontinue sous la forme d'une décoration ou d'un motif.

25 12. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le substrat ainsi revêtu est soumis par voie thermique à un traitement mécanique ou chimique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern I Application No

PCT/FR 01/03657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C17/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 085 926 A (TAKEUCHI NOBUYUKI ET AL) 4 February 1992 (1992-02-04) column 2, line 6 -column 3, line 19 ---	1-3,6,7, 10,12
A	EP 0 962 429 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 8 December 1999 (1999-12-08) cited in the application paragraph '0005! - paragraph '0015! ---	1-12
A	EP 0 779 255 A (GUARDIAN INDUSTRIES) 18 June 1997 (1997-06-18) page 4, line 40 -page 5, line 6 ---	1-12
A	EP 0 546 470 A (GUARDIAN INDUSTRIES) 16 June 1993 (1993-06-16) page 3, line 55 -page 5, line 8 ---	1-12
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 March 2002

Date of mailing of the international search report

12/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/03657

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 900 630 A (TAKEUCHI NOBUYUKI ET AL) 13 February 1990 (1990-02-13) column 1, line 51 -column 2, line 36 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03657

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5085926	A	04-02-1992	JP 2225346 A	07-09-1990
			DE 4006029 A1	30-08-1990
EP 0962429	A	08-12-1999	DE 19825424 C1	05-01-2000
			EP 0962429 A1	08-12-1999
EP 0779255	A	18-06-1997	US 5688585 A	18-11-1997
			AU 719493 B2	11-05-2000
			AU 7531396 A	19-06-1997
			BR 9606001 A	01-09-1998
			CA 2192876 A1	15-06-1997
			CN 1157806 A	27-08-1997
			CZ 9603654 A3	13-08-1997
			EP 0779255 A1	18-06-1997
			HU 9603448 A2	28-08-1997
			JP 9183634 A	15-07-1997
			NO 965385 A	16-06-1997
			NZ 299916 A	27-05-1998
			PL 317479 A1	23-06-1997
			TW 418180 B	11-01-2001
			US 5837108 A	17-11-1998
			ZA 9610540 A	24-06-1997
EP 0546470	A	16-06-1993	US 5229194 A	20-07-1993
			AT 140209 T	15-07-1996
			AU 648939 B2	05-05-1994
			AU 2965692 A	10-06-1993
			BR 9204960 A	15-06-1993
			CA 2084966 A1	10-06-1993
			CN 1074424 A	21-07-1993
			CZ 282482 B6	16-07-1997
			DE 69212126 D1	14-08-1996
			DE 69212126 T2	28-11-1996
			DK 546470 T3	19-08-1996
			EP 0546470 A1	16-06-1993
			ES 2090468 T3	16-10-1996
			GR 3021036 T3	31-12-1996
			HU 66540 A2	28-12-1994
			JP 2588818 B2	12-03-1997
			JP 6080441 A	22-03-1994
			KR 9615963 B1	25-11-1996
			MX 9206919 A1	01-06-1993
			NO 924752 A	10-06-1993
			NZ 245387 A	27-04-1994
			PL 171372 B1	30-04-1997
			SK 360792 A3	06-04-1994
			US 5298048 A	29-03-1994
			ZA 9209505 A	15-06-1993
US 4900630	A	13-02-1990	JP 1966757 C	18-09-1995
			JP 6102558 B	14-12-1994
			JP 63297246 A	05-12-1988

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deme nternationale No
PCT/TR 01/03657

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C17/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 085 926 A (TAKEUCHI NOBUYUKI ET AL) 4 février 1992 (1992-02-04) colonne 2, ligne 6 -colonne 3, ligne 19 ---	1-3,6,7, 10,12
A	EP 0 962 429 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 8 décembre 1999 (1999-12-08) cité dans la demande alinéa '0005! - alinéa '0015! ---	1-12
A	EP 0 779 255 A (GUARDIAN INDUSTRIES) 18 juin 1997 (1997-06-18) page 4, ligne 40 -page 5, ligne 6 ---	1-12
A	EP 0 546 470 A (GUARDIAN INDUSTRIES). 16 juin 1993 (1993-06-16) page 3, ligne 55 -page 5, ligne 8 ---	1-12
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

'Z' document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 mars 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/03/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3010

Fonctionnaire autorisé

Van Bommel, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demi internationale No
PCT/FR 01/03657

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 4 900 630 A (TAKEUCHI NOBUYUKI ET AL) 13 février 1990 (1990-02-13) colonne 1, ligne 51 - colonne 2, ligne 36 -----</p>	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : nombres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/03657

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5085926	A	04-02-1992	JP 2225346 A	07-09-1990
			DE 4006029 A1	30-08-1990
EP 0962429	A	08-12-1999	DE 19825424 C1	05-01-2000
			EP 0962429 A1	08-12-1999
EP 0779255	A	18-06-1997	US 5688585 A	18-11-1997
			AU 719493 B2	11-05-2000
			AU 7531396 A	19-06-1997
			BR 9606001 A	01-09-1998
			CA 2192876 A1	15-06-1997
			CN 1157806 A	27-08-1997
			CZ 9603654 A3	13-08-1997
			EP 0779255 A1	18-06-1997
			HU 9603448 A2	28-08-1997
			JP 9183634 A	15-07-1997
			NO 965385 A	16-06-1997
			NZ 299916 A	27-05-1998
			PL 317479 A1	23-06-1997
			TW 418180 B	11-01-2001
			US 5837108 A	17-11-1998
			ZA 9610540 A	24-06-1997
EP 0546470	A	16-06-1993	US 5229194 A	20-07-1993
			AT 140209 T	15-07-1996
			AU 648939 B2	05-05-1994
			AU 2965692 A	10-06-1993
			BR 9204960 A	15-06-1993
			CA 2084966 A1	10-06-1993
			CN 1074424 A	21-07-1993
			CZ 282482 B6	16-07-1997
			DE 69212126 D1	14-08-1996
			DE 69212126 T2	28-11-1996
			DK 546470 T3	19-08-1996
			EP 0546470 A1	16-06-1993
			ES 2090468 T3	16-10-1996
			GR 3021036 T3	31-12-1996
			HU 66540 A2	28-12-1994
			JP 2588818 B2	12-03-1997
			JP 6080441 A	22-03-1994
			KR 9615963 B1	25-11-1996
			MX 9206919 A1	01-06-1993
			NO 924752 A	10-06-1993
			NZ 245387 A	27-04-1994
			PL 171372 B1	30-04-1997
			SK 360792 A3	06-04-1994
			US 5298048 A	29-03-1994
			ZA 9209505 A	15-06-1993
US 4900630	A	13-02-1990	JP 1966757 C	18-09-1995
			JP 6102558 B	14-12-1994
			JP 63297246 A	05-12-1988